

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :  
Yuki MOTOYAMA et al. :  
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**  
Filed February 19, 2004 : Attorney Docket No. 2004\_0245A

OPTICALLY ACTIVE COMPOUND AND LIQUID  
CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING THE  
COMPOUND

---

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-043853, filed February 21, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yuki MOTOYAMA et al.

By Warren M. Cheek, Jr.  
Warren M. Cheek, Jr.  
Registration No. 33,367  
Attorney for Applicants

WMC/dlk  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
February 19, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 2 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 4 3 8 5 3  
Application Number:

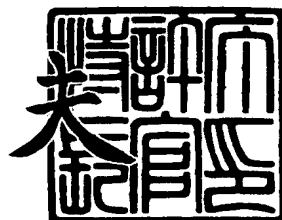
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 4 3 8 5 3 ]

出 願 人                      三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-040

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 19/52

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社  
社内 東京工場内

【氏名】 本山 裕規

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社  
社内 東京工場内

【氏名】 峰 高清

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社  
社内 東京工場内

【氏名】 城野 正博

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

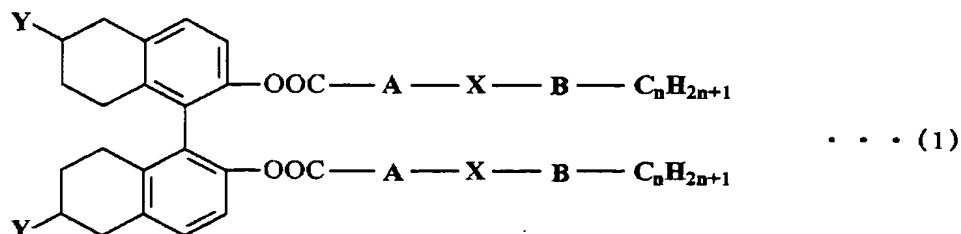
【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学活性化合物およびそれを含む液晶組成物

【特許請求の範囲】

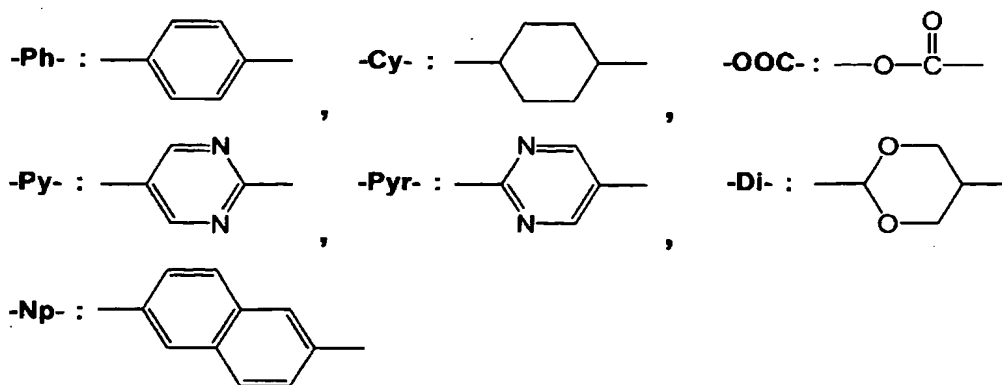
【請求項 1】 下記一般式(1) で表される光学活性化合物。

【化 1】



(式中、 $n$  は 1~10 の整数であり、 $Y$  は水素、炭素数 1~5 のアルキル基、フェニル基、炭素数 1~5 のアルキルフェニル基または炭素数 1~4 のアルコキシフェニル基であり、 $X$  は単結合(-),  $-OOC-$  または  $-OCH_2-$  である。ここで、 $X$  が単結合の時、 $A$  は  $-Cy-$ ,  $-Ph-$ ,  $-Py-$  または  $-Np-$  であり、 $A$  が  $-Cy-$  の時、 $B$  は単結合,  $-Cy-$  または  $-Ph-Z-$  であり、 $A$  が  $-Ph-$  の時、 $B$  は単結合,  $-O-$ ,  $-Cy-$ ,  $-Ph-Z-$ ,  $-Pyr-Z-$ ,  $-Di-$ ,  $-Ph-Cy-$ ,  $-Ph-Ph-Z-$ ,  $-Ph-Pyr-Z-$  または  $-Pyr-Ph-Z-$  であり、 $A$  が  $-Py-$  の時、 $B$  は  $-Ph-Z-$  であり、 $A$  が  $-Np-$  の時、 $B$  は単結合または  $-O-$  である。また、 $X$  が  $-OOC-$  の時、 $A$  は  $-Ph-$ ,  $-Np-$  または  $-Ph-Ph-$  であり、 $A$  が  $-Ph-$  の時、 $B$  は  $-Cy-$ ,  $-Ph-Z-$ ,  $-Np-Z-$ ,  $-Cy-Cy-$ ,  $-Py-Ph-Z-$ ,  $-Ph-Cy-$ ,  $-Ph-Ph-Z-$ ,  $-Ph-Di-$ ,  $-Ph-Pyr-Z-$ ,  $-Cy-Ph-Z-$ ,  $-Ph-OOC-Cy-$  または  $-Ph-OOC-Ph-Z-$  であり、 $A$  が  $-Np-$  または  $-Ph-Ph-$  の時、 $B$  は  $-Cy-$  または  $-Ph-Z-$  である。更に、 $X$  が  $-OCH_2-$  の時、 $A$  は  $-Ph-$ ,  $-Np-$  または  $-Ph-Ph-$  であり、 $A$  が  $-Ph-$  の時、 $B$  は  $-Cy-$ ,  $-Ph-Z-$ ,  $-Np-Z-$ ,  $-Cy-Cy-$ ,  $-Py-Ph-Z-$ ,  $-Ph-Cy-$ ,  $-Ph-Ph-Z-$ ,  $-Ph-Di-$  または  $-Ph-Pyr-Z-$  であり、 $A$  が  $-Np-$  または  $-Ph-Ph-$  の時、 $B$  は  $-Cy-$  または  $-Ph-Z-$  である (なお、 $Z$  は単結合(-) または  $-O-$  であり、また、 $-Ph-$ ,  $-Cy-$ ,  $-OOC-$ ,  $-Py-$ ,  $-Pyr-$ ,  $-Di-$  または  $-Np-$  は下記構造を示し、 $-Ph-$  はその水素の一つがメチル基、フッ素または塩素で置換されていてもよい。))

## 【化2】



【請求項2】 該一般式(1)において、Yが水素である請求項1記載の光学活性化合物。

【請求項3】 該一般式(1)において、nが3~8の整数である請求項1記載の光学活性化合物。

【請求項4】 該一般式(1)において、Xが単結合である請求項1記載の光学活性化合物。

【請求項5】 該一般式(1)において、Xが-OOC-である請求項1記載の光学活性化合物。

【請求項6】 ねじり力 (HTP) が50以上である請求項1記載の光学活性化合物。

【請求項7】 該一般式(1)で表されるネマチック液晶用カイラルドーパント。

【請求項8】 該一般式(1)で表される光学活性化合物を、少なくとも一種以上含有するネマチック液晶組成物。

【請求項9】 電極を有する基板間に請求項8記載のネマチック液晶組成物を挟持してなる液晶素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明はカイラルドーパントとして有用な新規な光学活性化合物およびそれを含む液晶組成物ならびにその液晶組成物を用いた液晶表示素子に関する。更に詳

しくは、ねじり力（以下 H T P と記す）が 50 以上であるカイラルドーパントおよびその利用に関する。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 【従来の技術】

【特許文献 1】 米国特許 6, 217, 792 号

【特許文献 2】 特開昭 62-81354 号公報

【特許文献 3】 国際出願 0234739 号

【特許文献 4】 特開 2002-179669 号公報

【特許文献 5】 特願 2002-184273 号公報

【非特許文献 1】 H. -J. DEUSSEN ら、LIQUID CRYSTALS, Vol. 21, No. 3, p327, 1996 年

#### 【 0 0 0 3 】

液晶表示素子の表示モードとして種々のものが知られているが、その多くの表示モードにおいて液晶の螺旋ピッチの制御が必要である。液晶の螺旋ピッチの制御が必要なモードとして、以下のようなものがある。現在実用化され多用されているモードは、ネマチック液晶を用いたツイステッドネマチックモード (TN モード) ならびにスーパーツイステッドネマチックモード (STN モード) である。

#### 【 0 0 0 4 】

TN モードでは、上基板と下基板の間で液晶分子が 90 度ねじれる様に配向しており、セル中でらせんの 1/4 ピッチが形成されている。

STN モードでは、上基板と下基板の間で液晶分子が 220 度前後ねじれる様に配向しており、セル中でおよそ 3/5 ピッチのらせんが形成されている。

TN モードは単純マトリックス駆動液晶表示素子およびアクティブマトリックス駆動液晶表示素子において、STN モードは単純マトリックス駆動液晶表示素子において使用されている。

#### 【 0 0 0 5 】

また、前記した TN モードおよび STN モードとは別のモードとして、カイラルネマチック液晶の選択反射（以下、SR と記す）モードがある。図 1 および図 2 に示されている様に、SR モードでは液晶はらせん軸が基板に垂直なプレーナー状態（

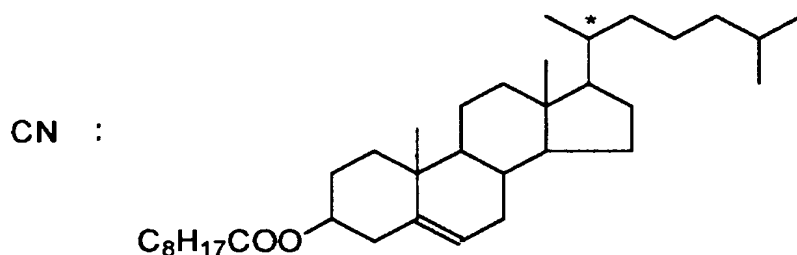
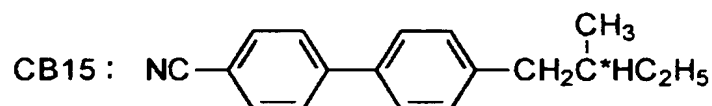
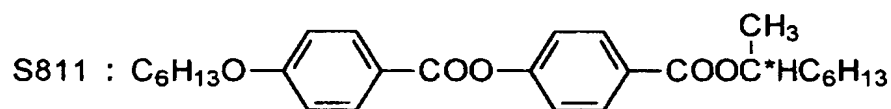
図1) とらせん軸の方向がランダムなフォーカルコニック状態(図2) をとり、これらの2 状態は電圧パルスで切り替えることができる。プレーナー状態では螺旋ピッチに対応した波長の光を反射するが、フォーカルコニック状態では光は素子を透過する。反射状態を明、透過状態を暗とすることで表示が可能となる。

### 【0006】

らせん構造を誘起する光学活性化合物は通常カイラルドーパントと呼ばれている。これまで数多くのカイラルドーパントが合成されているが、その代表的な化合物が下記構造の化合物である。

### 【0007】

#### 【化3】



### 【0008】

カイラルドーパントに求められる最も重要な性能は、大きなHTPを有することである。なお、HTPは下式で定義される物理量である。

$$\text{HTP} (\mu\text{m}^{-1}) = 1 / (\text{カイラルドーパントの添加量 (wt\%)} / 100 \times \text{誘起されるらせんピッチ} (\mu\text{m}))$$

カイラルドーパントは通常それ自体液晶性を示さず、しかも、分子量の大きなものが多く、母液晶に対して多量に添加した場合には、種々の性能を劣化させることが多い。性能劣化としては、等方相からネマチック相への相転移温度の低下、液晶の粘性増加、結晶化を引き起こしやすいなどがある。大きなHTPを有するカイラルドーパントは、母液晶に対して少量の添加で所望のらせんピッチを得



ることができるため、諸性能の劣化を抑えることができる。上記のカイラルドーパントはH T Pが小さく、より大きなH T Pを示す化合物が求められている。

#### 【0009】

なお、本明細書において、“液晶”とは、特に特定の化合物であると断らない限り、複数の液晶化合物よりなる組成物を意味する。また、“カイラルドーパント”とはらせん構造を誘起する光学活性化合物またはその化合物の混合物を意味する。更に、“母液晶”とは、カイラルドーパントを含まないネマチック液晶を意味する。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、H T Pが50以上と極めて大きいという特徴を有するカイラルドーパントを提供することにある。

ヘプケらは特許文献2にて、光学活性部に1,1'-ビ-2-ナフトールを使用したカイラルドーパント化合物9種を開示しており、この内の5種が大きなH T Pを示す。また、本発明者らも光学活性部に1,1'-ビ-2-ナフトールを使用したカイラルドーパント化合物の開発検討を種々行い、H T Pが50以上ある化合物を見出した(特許文献5等)。本発明者らやヘプケらの化合物には等方相からネマチック相への相転移温度の低下、液晶の粘性増加、結晶化を引き起こしやすい等といった性能劣化を抑制する効果が認められた。

#### 【0011】

上記化合物の他、H T Pが50以上を示しているカイラルドーパント化合物として、光学活性部に、1,1'-ビ-2-ナフトールの2,2'-位にある水酸基部分を架橋した化合物がある。この中で、H.-J.DEUSSENらが非特許文献1に開示している化合物6種の内の3種、湯本らが特許文献4に開示している化合物25種の内の2種あるいはHECKMEIERらが特許文献3に開示している化合物6種の内の2種といったカイラルドーパント化合物がH T P 50以上を示している。

#### 【0012】

以上のように、H T Pが50以上のカイラルドーパントの開発が各所で精力的に行われているが、その数はまだ少なく、種々のアプリケーションへの応用を考え

た場合、カイラルドーパントの種類拡大が必要である。

【0013】

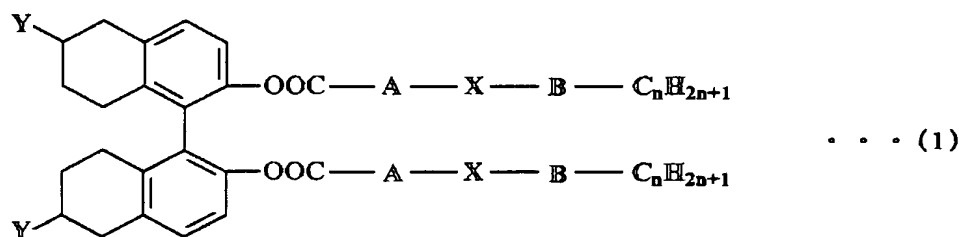
【課題を解決するための手段】

本発明者らは種々の検討を重ねた結果、5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトールおよびその誘導体を不斉源とする光学活性化合物が50以上と極めて大きなHTPを示すことを見出した。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される光学活性化合物である。

【0014】

【化4】

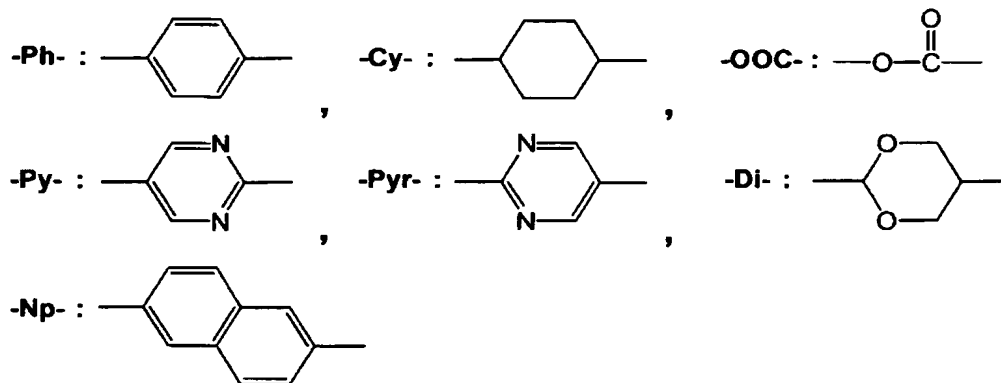


(式中、nは1～10の整数であり、Yは水素、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、炭素数1～5のアルキルフェニル基または炭素数1～4のアルコキシフェニル基であり、Xは単結合(-)，-OOC-または- $\text{OCH}_2$ -である。ここで、Xが単結合の時、Aは-Cy-, -Ph-, -Py-または-Np-であり、Aが-Cy-の時、Bは単結合、-Cy-または-Ph-Z-であり、Aが-Ph-の時、Bは単結合、-O-, -Cy-, -Ph-Z-, -Pyr-Z-, -Di-, -Ph-Cy-, -Ph-Ph-Z-, -Ph-Pyr-Z-または-Pyr-Ph-Z-であり、Aが-Py-の時、Bは-Ph-Z-であり、Aが-Np-の時、Bは単結合または-O-である。また、Xが-OOC-の時、Aは-Ph-, -Np-または-Ph-Ph-であり、Aが-Ph-の時、Bは-Cy-, -Ph-Z-, -Np-Z-, -Cy-Cy-, -Py-Ph-Z-, -Ph-Cy-, -Ph-Ph-Z-, -Ph-Di-, -Ph-Pyr-Z-, -Cy-Ph-Z-, -Ph-OOC-Cy-または-Ph-OOC-Ph-Z-であり、Aが-Np-または-Ph-Ph-の時、Bは-Cy-または-Ph-Z-である。更に、Xが- $\text{OCH}_2$ -の時、Aは-Ph-, -Np-または-Ph-Ph-であり、Aが-Ph-の時、Bは-Cy-, -Ph-Z-, -Np-Z-, -Cy-Cy-, -Py-Ph-Z-, -Ph-Cy-, -Ph-Ph-Z-, -Ph-Di-または-Ph-Pyr-Z-であり、Aが-Np-または-Ph-Ph-の時、Bは-Cy-または-Ph-Z-である(なお、Zは単結合(-)または-O-であり、また、-Ph-, -Cy-, -OOC-, -Py-, -Pyr-, -Di-または-Np-は下記構造を示し、-Ph-はその水素の一つがメチル基、フッ素また

は塩素で置換されていてもよい。))

【0015】

【化5】



【0016】

そして、本発明では、該一般式(1)において、Yが水素原子である光学活性化合物が望ましく、n が3～8の整数である光学活性化合物が望ましく、Xが単結合(-)あるいは-OOC-である光学活性化合物が望ましい。また、ねじり力(HTP)が50以上である化合物が望ましい。そして本化合物は、ネマチック液晶用カイラルドーパントとして好適に使用され、該一般式(1)で表される光学活性化合物を少なくとも1種以上含有するネマチック液晶組成物として好適に使用され、このネマチック液晶組成物を、電極を有する基板間に挟持してなる液晶素子とされる。

【0017】

光学活性体にはR体とS体とがあるが、いずれも好適に使用できる。すなわち、R体とS体との性質の違いは、誘起するらせん構造の掌性(右らせん、左らせん)が異なる点である。そこで、使用にあたっては、併用するカイラルドーパントの掌性を考慮し、いずれかを選択する。

【0018】

本発明の化合物は、母液晶であるネマチック液晶との相溶性が良く、結晶化も起こしにくい。が、本発明の光学活性化合物を単独で多量にネマチック液晶へ添加した場合、その組み合わせによっては得られた組成物が常温で結晶化する場合があり得る。しかし、この場合、他のカイラルドーパントを併用することによって

容易に結晶化が回避できる。

本発明の光学活性化合物をカイラルドーパントとして使用する場合、光学活性化合物は、それを添加したネマチック液晶に基づいて、通常 0.1~20重量%、好ましくは 0.1~10重量%の範囲で添加される。この添加割合は、光学活性化合物の HTP の値、結晶性およびネマチック液晶の種類などにより、この好適範囲が決定される。

#### 【0019】

らせんピッチは温度に対して変化しやすいという性質があるが、らせんピッチの変化は種々の性能に影響を与えるため、前記したいずれの表示モードにおいても、らせんピッチの温度変化はできるだけ小さいほうが望ましい。

特に、SRモードでは、らせんピッチに対応する光を反射（選択反射）し明状態となるが、これまでに開発されたカイラルドーパントの多くは、温度上昇に伴いらせんピッチが長くなり、反射光の色が長波長側へ変化してしまうという問題があった。

選択反射波長の温度上昇に伴う変化を「波長シフト」と呼ぶ。温度上昇により選択反射波長が長くなる場合をプラスの波長シフトと定義し、逆に短くなる場合をマイナスの波長シフトと定義する。

#### 【0020】

選択反射波長の温度依存性をなくす方法として、プラスの波長シフトを示すカイラルドーパントとマイナスの波長シフトを示すカイラルドーパントとを組み合わせ使用する方法がある。

本発明においては、A、BおよびXを適宜変えることにより、プラスの波長シフトを示すカイラルドーパントならびにマイナスの波長シフトを示すカイラルドーパントいずれも得ることができる。従って、組み合わせるカイラルドーパントの波長シフトを考慮し、本発明の化合物を適宜選択することにより、選択反射波長の温度依存性のない液晶組成物を得ることができる。

#### 【0021】

##### 【発明の効果】

本発明は、HTP が50以上と極めて大きいという特徴を有するカイラルドーパ

ントを提供する。

従って、TNモード、STN モード及びSRモードで使用する液晶において、本発明のカイラルドーパントを少量添加するだけでらせんのピッチを調節することができるため、母液晶の性能劣化を抑制できる。

## 【0022】

### 【実施例】

次に実施例および比較例を掲げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はもちろんこれに限定されるものではない。

## 【0023】

実施例 1 (式(1) :  $n=4$ ,  $X=-$ ,  $Y=H$ ,  $A=-Ph-$ ,  $B=-Cy-$  (E1))

4-(トランス-4-n-ブチルシクロヘキシル)安息香酸-(R)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステルの製造。

ナス型フラスコに (R)-(+)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトール 0.50g(0.0017mol)および 4-(トランス-4-n-ブチルシクロヘキシル)安息香酸 0.88g(0.0034mol)を入れ、ジクロロメタン 25mL(ミリリットル)に溶かした。そこにジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 0.77g(0.0037mol)およびジメチルアミノピリジン(DMAP) 0.33g(0.0027mol)を加え、室温で一昼夜攪拌を行った。

析出した固体をろ別し、有機層を 2N 塩酸および水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。

減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフにより精製を行なう事により目的化合物を 0.74g (収率56%) 得た。

## 【0024】

### 実施例 2 ~ 4

(式(1) :  $n=5$ ,  $X=-$ ,  $Y=H$ ,  $A=-Ph-$ ,  $B=-Ph-$  (E2)) 4'-n-ペンチルビフェニル-4-カルボン酸-(R)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステル、

(式(1) :  $n=8$ ,  $X=-$ ,  $Y=H$ ,  $A=-Ph-$ ,  $B=-Di-$  (E3)) 4-(5-n-オクチル-1,3-ジオキサン-2-イル)安息香酸-(R)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタ

ヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステル、および

(式(1) :  $n=6$ ,  $X=-$ ,  $Y=H$ ,  $A=-Ph-$ ,  $B=-O-$  (E4)) 4-n-ヘキシルオキシ安息香酸-(R)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステルの製造。

実施例 1 において、4-(トランス-4-n-ブチルシクロヘキシル)安息香酸に替えて、4'-n-ペンチルビフェニル-4-カルボン酸、4-(5-n-オクチル-1,3-ジオキササン-2-イル)安息香酸、または 4-n-ヘキシルオキシ安息香酸をそれぞれ用いた以外は実施例 1 と同様にして、目的化合物を得た。

#### 【0025】

実施例 5 (式(1) :  $n=6$ ,  $X=-OOC-$ ,  $Y=H$ ,  $A=-Ph-$ ,  $B=-Ph-Cy-$  (E5)) 4-(トランス-4-n-ヘキシルシクロヘキシル)安息香酸-[5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフタレン]-2,2'-ジイルビス(オキシカルボニル-4,1-フェニレン)エステルの製造。

#### 【0026】

(1) 4-アセトキシ安息香酸-[5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフタレン]-2,2'-ジイルエステルの合成。

ナス型フラスコに(R)-(+)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトール 5.0g(0.017mol)および4-アセトキシ安息香酸クロライド 11.1g(0.056mol)を入れ、ジクロロメタン 150mLに溶かした。そこに、ピリジン 4.4g(0.056mol)を加え、室温で一昼夜撹拌を行った。

反応液に水 50mL を加えて30分撹拌した後、2N 塩酸を加え有機層と水層とを分離した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下で溶媒を留去して、目的化合物 9.8g(0.016mol)を得た。

#### 【0027】

(2) 4-ヒドロキシ安息香酸-[5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフタレン]-2,2'-ジイルエステルの合成。

ナス型フラスコに4-アセトキシ安息香酸-[5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフタレン]-2,2'-ジイルエステル 9.8g(0.016mol)を入れ、トルエン 50mL に溶かした。そこにメチルアミン40wt%のメタノール溶液を4.9g(0.0

63mol)滴下し、室温で5 時間攪拌を行った。

反応液に 2N 塩酸を加え、有機層と水層を分液した。

有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した後、減圧下で溶媒を留去して、目的化合物 7.2g(収率85%)を得た。

#### 【0028】

(3) 4-(トランス-4-n-ヘキシルシクロヘキシル)安息香酸-[5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフタレン]-2,2'-ジイルビス(オキシカルボニル-4,1-フェニレン)エステルの合成。

ナス型フラスコに4-ヒドロキシ安息香酸-[(R)-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフタレン]-2,2'-ジイルエステル 1.0g(0.0019mol)、4-(トランス-n-ヘキシルシクロヘキシル)安息香酸 1.1g(0.0037mol)を入れ、ジクロロメタン 40mL に溶かした。DCC 0.92g(0.0045mol) およびDMAP 0.18g(0.0015mol)を加え、室温で一昼夜攪拌を行った。析出した固体を濾別し、有機層を2N塩酸および水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した後、減圧下で溶媒を留去し、粗生成物を得た。

得られた粗生成物をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフにより精製し、目的化合物 1.5g(収率74%)を得た。

#### 【0029】

#### 実施例 6、7

(式(1) :  $n=6$ ,  $X=-OOC-$ ,  $Y=H$ ,  $A=-Ph-$ ,  $B=-Ph-O-$  (E6)) 4-n-ヘキシルオキシ安息香酸-[5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフタレン]-2,2'-ジイルビス(オキシカルボニル-4,1-フェニレン)エステル、および  
(式(1) :  $n=5$ ,  $X=-OOC-$ ,  $Y=H$ ,  $A=-Ph-$ ,  $B=-Cy-$  (E7)) トランス-4-n-ペンチルシクロヘキササンカルボン酸-[5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフタレン]-2,2'-ジイルビス(オキシカルボニル-4,1-フェニレン)エステルの製造。

実施例 5 (3) において、4-(トランス-n-ヘキシルシクロヘキシル)安息香酸に替えて、4-n-ヘキシルオキシ安息香酸、トランス-4-n-ペンチルシクロヘキササンカルボン酸をそれぞれ用いた以外は実施例 5 と同様にして、目的化合物を得

た。

【 0 0 3 0 】

また、各化合物 (E1~E7) の熱物性をDSC(昇温) により測定した結果は下記であった。

E1(42)、E2(33)、E3(12)、E4(1) 、E5(46)、E6(26)、E7(26)

なお、( ) 内の数値は融点またはガラス転移温度 (℃) である。化合物E1~E7が室温で結晶状態になっているのか、或いは、ガラス状態になっているのか、明確には確認できなかった。

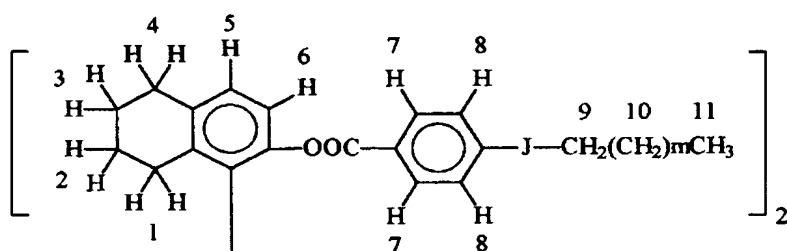
また、光学活性化合物 (E1~E7) について、その構造式を化 6 に、<sup>1</sup>H-NMRの測定結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 3 1 】

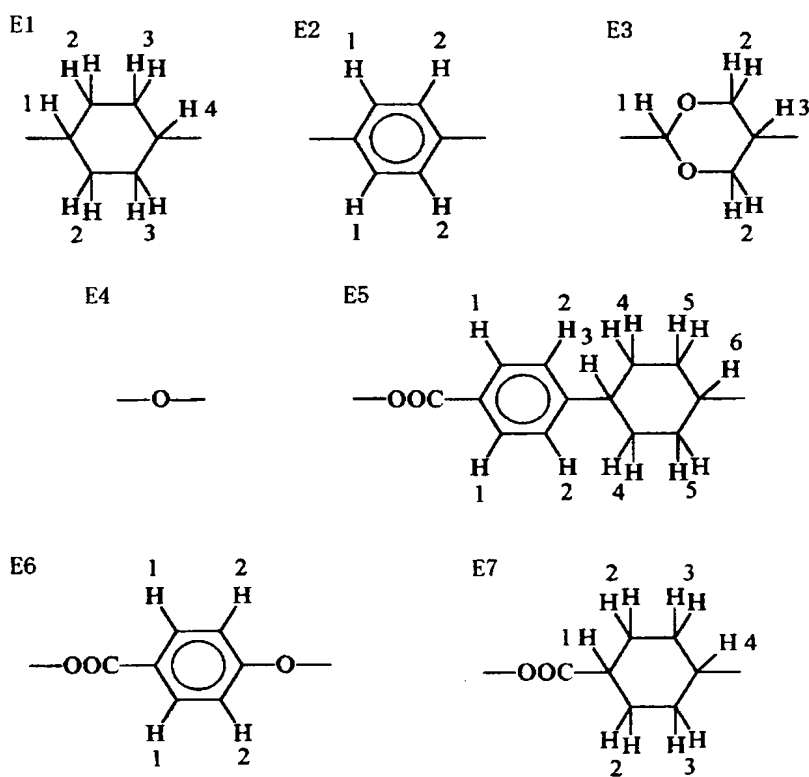


## 【化6】

[共通部分]



[J部分]



【0032】

表1 共通部分  $\delta$  (1H)ppm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
E1	$\leftarrow$ 1.02-2.80 $\rightarrow$				7.06	7.06	7.70	7.21	$\leftarrow$ 1.02-1.87 $\rightarrow$				0.94
E2	$\leftarrow$ 1.34-2.81 $\rightarrow$				7.10	7.10	7.84	7.54	$\leftarrow$ 1.34-2.81 $\rightarrow$				0.90
E3	$\leftarrow$ 1.08-2.78 $\rightarrow$				7.05	7.05	7.77	7.45	$\leftarrow$ 1.08-1.72 $\rightarrow$				0.89
E4	$\leftarrow$ 1.31-2.79 $\rightarrow$				7.06	7.06	7.71	6.80	3.97	1.31-1.81		0.91	
E5	$\leftarrow$ 1.03-2.82 $\rightarrow$				7.09	7.09	8.09	7.34	$\leftarrow$ 1.03-1.91 $\rightarrow$				0.90

E6	←1.34-2.82 →	7.10	7.10	8.12	7.21	4.05	1.34-1.86	0.92
E7	←0.98-2.80 →	7.06	7.06	7.79	7.06	←0.98-2.13 →	0.90	

## 【 0 0 3 3 】

表 2 I 部分  $\delta$  (1H)ppm

	1	2	3	4	5	6
E1	2.47	←1.02-1.87 →			-	-
E2	7.54	7.26	-	-	-	-
E3	5.40	3.52, 4.23	2.10	-	-	-
E4	-	-	-	-	-	-
E5	7.86	7.19	2.57	←1.03-1.91 →		
E6	7.86	6.98	-	-	-	-
E7	2.46	←0.98-2.13 →			-	-

## 【 0 0 3 4 】

## 実施例 8

上記で合成した光学活性化合物 (E1~E7) について、H T P 並びに波長シフトの測定をした。

メルク社製ネマチック液晶 (ZLI-1565) に、実施例 1 ~ 7 で得た光学活性化合物 (E1~E7) を所定量添加し、キラルネマチック (N\*) 液晶組成物を調製した。

調製した液晶組成物の N\* 相の上限温度、特性反射の挙動を調べ、最後に特性反射の挙動によりねじり力 (H T P)、波長シフトを求めた。

## 【 0 0 3 5 】

N\* 相の上限温度の決定は偏光顕微鏡観察により行った。

また、特性反射挙動測定は以下の手順で行った。ITO 電極付の液晶セル (セル厚  $10\mu\text{m}$ ) に、上記で調製した液晶組成物を等方相の状態で充填した。このセルを  $60^\circ\text{C}$  とし、 $\pm 60\text{V}$  の矩形波電圧を 1 分間程度印加した後、室温まで急冷しプレーナー配向を得た。

この液晶セルの  $25^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$  における特性反射挙動を自記分光光度計を用いて調べた。 $25^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$  における H T P はそれぞれ下式より求めた。

$$\text{H T P } (\mu\text{m}^{-1}) = n / (\lambda_{25} \times C / 100)$$

$$\text{HTP} (\mu\text{m}^{-1}) = n / (\lambda_{60} \times C / 100)$$

ここで、 $n$ はカイラルネマチック液晶の屈折率、 $\lambda_{25}$ は25℃、 $\lambda_{60}$ は60℃における特性反射波長 ( $\mu\text{m}$ )、 $C$ は光学活性化合物の濃度 (wt%) を表す。尚、屈折率 $n$  は母液晶ZLI-1565の値 1.6を採用した。

## 【0036】

波長シフトは下式より求めた。

$$\text{波長シフト (nm)} = \lambda_{60} - \lambda_{25}$$

ここで、 $\lambda_{25}$ 、 $\lambda_{60}$ は単位をnmとする他は、上記と同じである。

結果を表3に示した。実施例の光学活性化合物は50以上の大きなHTPを有していることがわかる。

## 【0037】

## 比較例 1

実施例8と同様に、公知化合物CB15、CN、S-811 を用いて調製した液晶組成物のN\*相の上限温度を調べ、次に特性反射挙動よりHTP、波長シフトを求めた。結果を表3にまとめた。

## 【0038】

表3

化合物	添加量 (wt%)	Iso-N* (°C)	HTP ( $1/\mu\text{m}$ )	波長シフト (nm)
E 1	5	8 3	7 7	+ 2 8
E 2	5	8 3	7 7	+ 4 1
E 3	5	8 3	7 3	+ 3 2
E 4	5	8 2	5 3	+ 1 3 1
E 5	5	8 8	6 9	- 2 6
E 6	5	8 4	7 4	+ 9
E 7	5	8 4	7 1	+ 1 2
CB 1 5	1 5	7 4	8	+ 1 3 9
CN	3 0	8 2	5	+ 3 4
S 8 1 1	1 5	7 3	1 0	+ 7

注) Iso-N\* は等方相からカイラルネマチック相への相転移温度 (即ち、N\*相の

上限温度)を示す。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

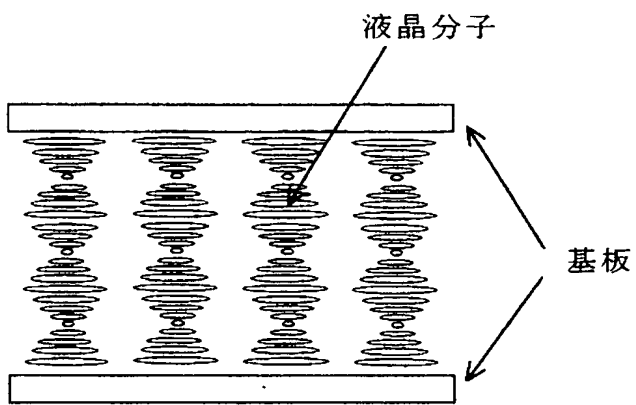
カイラルネマチック液晶のプレーナー分子配向

【図 2】

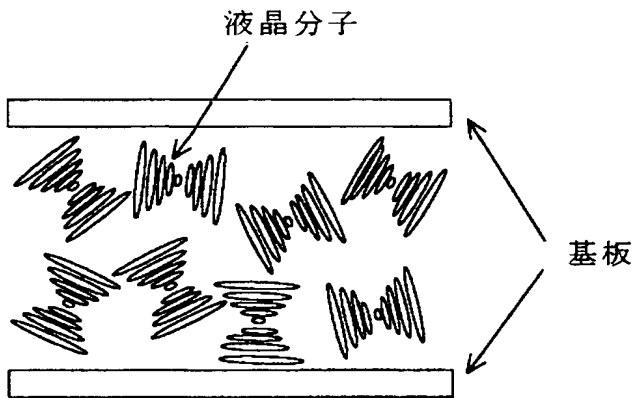
カイラルネマチック液晶のフォーカルコニック分子配向

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



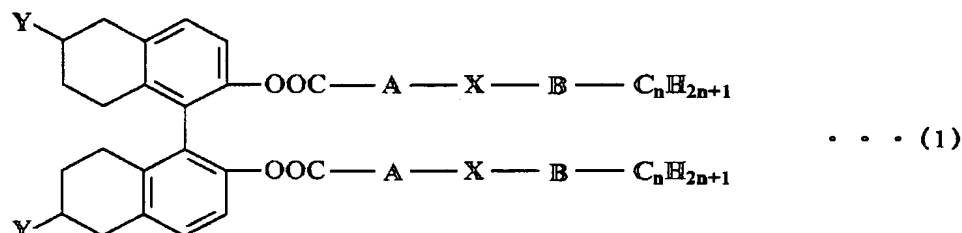
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 HTPが極めて大きいカイラルドーパントを提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビ-2-ナフトールを不斉源とする光学活性化合物。

【化1】



(式中、 $n$ は1～10の整数であり、 $Y$ は水素、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、炭素数1～5のアルキルフェニル基または炭素数1～4のアルコキシフェニル基である。 $X$ は単結合(-),  $-OOC-$ または $-OCH_2-$ である。 $A$ および $B$ はシクロヘキサン、ベンゼン、ピリミジン、ナフタリン、ジオキサンなどから選択した環を環数の合計で2～4個有するように環相互の結合形式を含んで特定の組み合わせで選択した置換基である。)

【効果】 HTPが50以上と極めて大きいという特徴を有するカイラルドーパントが得られた。本カイラルドーパントは、少量添加するだけでらせんのピッチを調節することができるため、母液晶の性能劣化を抑制できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 3 8 5 3
受付番号	5 0 3 0 0 2 7 9 6 4 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 2 月 21 日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 3 8 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社